

特開平10-171128

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	F I
G 0 3 F 7/32	5 0 1	G 0 3 F 7/32 5 0 1
C 0 7 C 43/14		C 0 7 C 43/14
211/62		211/62
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 6 9 E

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-329746	(71)出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)12月10日	(72)発明者	見神 一郎 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72)発明者	野仲 徹 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

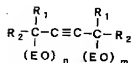
(54)【発明の名称】 濃厚テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液

(57)【要約】

【課題】含有する界面活性剤が遊離しておらず、濡れ性、消泡効果が良好な現像液が希釈して得られる現像原液を開発すること。

【解決手段】テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドを5～12重量%含有してなり、該テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド100重量部に対して下記式(1)

【化1】

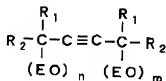


(但し、 R_1 及び R_2 は各々炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくは R_1 がイソブチル基であり R_2 がメチル基であり、EOはエチレンオキシド基であり、 n と m の各平均値の合計は1～5である。)で示されるアセチレンアルコール系界面活性剤を0.8～5重量部含有してなる濃厚テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドを5～12重量%含有してなり、該テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド100重量部に対して下記式(1)

【化1】



(但し、 R_1 及び R_2 は各々炭素数1～5のアルキル基であり、EOはエチレンオキシド基であり、 n と m の各平均値の合計は1～5である。)で示されるアセチレンアルコール系界面活性剤を0.8～5重量部含有してなる濃厚テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、濃厚テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液、詳しくは感放射線レジスト用現像液の原液として有用な濃厚テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば半導体デバイス、液晶デバイス等の製造においては、使用する下地基板にエッチングや拡散処理を施すに際して、下地基板を選択的に加工する目的で以下のような処理が一般に行われている。すなわち、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線などの活性放射線に感応する材料である、いわゆる感放射線レジストを基板上に皮膜塗布し、配線等のパターンを形成して、これを保護層(マスク)とすることが行われている。このような感放射線レジストとしてアルカリ可溶性樹脂を含んでなる感放射線レジストを用いたリソグラフィにおいては、その現像液としてアルカリ水溶液が一般に使用されている。半導体デバイスや液晶デバイスを製造する場合に、金属イオンを含有するアルカリ水溶液を用いると、得られるデバイス特性に悪影響を及ぼす。そのため、通常金属イオンを含まない現像液、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド(以下TMAHと略す)水溶液などの有機アルカリ水溶液が用いられている。

【0003】このように、TMAH水溶液を用いた現像液は、他の現像液に較べて操作、処理が簡単で、かつ引火性がないために特殊な安全対策を必要とせず、きわめて汎用性の高い現像液であるといえる。しかし近年、微細なパターンを描画する要求が強まっており、これまでに較べ、レジストに対する現像液の濡れ性向上が求められている。そこで、レジスト表面への濡れ性を向上させ、表面張力を低下させることが必要となる。これにより、UV露光部と未露光部の溶解速度の差が強まり、解

像度の向上をもたらすこととなる。

【0004】上記を目的とし、TMAH水溶液に、種々の界面活性剤、有機化合物等を添加したものととして、特開昭62-32453号公報、特開昭4-109252号公報など、数多く提案されている。このうち、特開昭62-32453号公報は、アセチレン結合を有し、かつヒドロキシル基をもつ界面活性剤(アセチレンアルコール系界面活性剤)を添加してなる現像液が開示されている。これは確かに、消泡効果が非常に優れ、濡れ性にも富み好適な現像液である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記アルカリ水溶液からなる感放射線レジスト用現像液は、輸送の簡便さ等から、アルカリ濃度が実際の使用時より高く調製された現像原液から、その都度所望濃度に希釈されて使用されているのが一般的である。そうして、前記TMAH水溶液を用いた現像液の場合、使用時のTMAH濃度は通常、2.38重量%前後であり、希釈に供する現像原液の場合、TMAH濃度は通常、10重量%前後まで高濃度化されている。ところが、前記アセチレンアルコール系の界面活性剤を含有させたTMAH水溶液の場合、上記現像原液としてTMAH濃度が濃厚な水溶液を調製しようとする、TMAHの強塩基性の性質により、該界面活性剤が遊離してしまい、均一な水溶液が得られない問題があった。このように界面活性剤が均一に溶解していないものでは、このものを希釈した際の界面活性剤濃度の制御が容易ではなく、現像原液として使用できない。

【0006】このように界面活性剤を含有するTMAH水溶液においては、TMAH濃度を濃厚化することが困難であり、表面張力が低く、濡れ性、消泡効果が良好な現像液が希釈して得られる現像原液を開発することが課題であった。

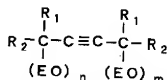
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意研究を続けてきた。その結果、TMAH水溶液に、特定のアセチレンアルコール系界面活性剤を添加することで、上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドを5～12重量%含有してなり、該テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド100重量部に対して下記式(1)

【0009】

【化2】



【0010】(但し、 R_1 及び R_2 は各々炭素数1～5の

アルキル基であり、EOはエチレンオキシド基であり、 n と m の各平均値の合計は1～5である。)で示されるアセチレンアルコール系界面活性剤を0.8～5重量部含有してなる濃厚トラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液である。

【0011】TMAHは下記式(II)

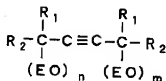


で表される第4級アンモニウム水酸化物である。本発明において、このTMAHの水溶液中での濃度は5～12重量%、好適には7.0～10.0重量%である。このTMAHの濃度が5重量%より小さい場合、濃度が薄く、かかるTMAH水溶液を現像原液として使用できなくなる。一方、このTMAHの濃度が12重量%より大きい場合、界面活性剤が遊離し均一な水溶液が得られないこととなる。

【0012】本発明では、上記濃厚TMAH水溶液に、下記式(1)

【0013】

【化3】



【0014】但し、 R_1 及び R_2 は各々炭素数1～5のアルキル基であり、EOはエチレンオキシド基であり、 n と m の各平均値の合計は1～5である。)で示されるアセチレンアルコール系界面活性剤を含有させる。ここで、下記式(1)においてアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソブチル基等が挙げられる。現像液とした際に、濡れ性と消泡効果等が特に優れたものが得られるという観点から、 R_1 がイソブチル基であり、 R_2 がメチル基のものが好適である。

【0015】また、上記アセチレンアルコール系界面活性剤において、エチレンオキシド基の長さは、 n と m の各平均値の合計で1～5、好適には1.2～4.5の範囲とする。このエチレンオキシド基の長さがかかる範囲にあるものを用いることにより、前記濃厚TMAH水溶液に含有させても、該界面活性剤が遊離せず均一に溶解するものとなる。また、本発明の濃厚TMAH水溶液を希釈して感光射線レジスト用現像液を得た際に、特に、濡れ性、消泡効果に優れたものが得られるようになる。ここで、この n と m の各平均値の合計が1より小さくても、また、5より大きくても、TMAH水溶液への溶解性が悪くなり、TMAHの高濃度化が困難となる。

【0016】本発明において、上記アセチレンアルコール系界面活性剤の濃厚TMAH水溶液中における濃度は該テ

トラメチルアンモニウム100重量部に對し、0.8～5重量部、好ましくは1.0～3.5重量部である。この界面活性剤の濃度が0.8重量部より小さい場合、濃度が薄く、かかるTMAH水溶液を現像原液として使用できなくなる。一方、この界面活性剤濃度が4重量部より大きい場合、該界面活性剤が遊離するようになる。

【0017】なお、上記濃厚TMAH水溶液は、重金属イオンの少ないものが好ましく、さらに好ましくは重金属イオンの含有量が50ppb以下であるのが好ましい。従って、本発明でいう水溶液の主成分である水は、当然のごとく精製された超純水等を用いるのが望ましい。

【0018】次に、本発明の上記アセチレンアルコール系界面活性剤を含有する濃厚TMAH水溶液は、通常、感光射線レジスト用現像液の現像原液として使用されるのが一般的である。その場合、この濃厚TMAH水溶液は、該TMAH濃度が2.0～3.0重量%、好ましくは2.35～2.40重量%となるように希釈されて使用されるのが好ましい。2.0重量%以下の濃度では、現像速度が速く実用的でなく、逆に3.0重量%以上では現像速度が遅すぎるため、寸法精度が悪くなる傾向がある。

【0019】

【発明の効果】本発明の濃厚TMAH水溶液は、TMAH濃度が高いにも関わらず界面活性剤が遊離せず均一に溶解している。そして、このものを希釈して得た感光射線レジスト用現像液は、現像処理工程において、該界面活性剤の作用により微細パターン部分に対する現像液の濡れ性が良く、かつその洗浄性および溶解性によりスカムを除去することができ、 $1\mu m$ 以下の微細パターンにおいて、形状の劣化や解像性の低下を起こさずに極めて鮮明にレジストパターンを得ることができるものとなる。また、消泡効果にも優れ、レジストが溶出し系においても非常に高い消泡効果が得られるものとなる。

【0020】従って、このような濡れ性、消泡効果に格別優れた現像液に希釈可能な本発明の濃厚TMAH水溶液は、かかる現像液の現像原液として有用であり、このように現像原液として使用した際には、現像液の物流労力の大幅な削減にも繋がり、産業上極めて有益である。

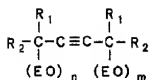
【0021】

【実施例】以下、本発明をさらに明確に説明するため、以下に実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】なお、各実施例及び比較例において使用するアセチレンアルコール系界面活性剤は以下のものである。

【0023】

【化4】



サーフィノール/エアプロダクツ社製
日信化学工業販売

アセチレノール/川研ファインケミカル社製

サーフィノール 420 : R1=メチル基 R2=イソブチル基 n+m=1.3

アセチレノール EL : R1=メチル基 R2=イソブチル基 n+m=4.0

アセチレノール EO : R1=メチル基 R2=イソブチル基 n+m=0

サーフィノール 460 : R1=メチル基 R2=イソブチル基 n+m=10.0

【0024】実施例1～6 比較例1～4 R1=メチル基 R2=エチル基 n+m=0
表1に示した濃度で各種のアセチレノール系界面活性剤を含有し、表1に示した濃度でTMAH（株）トクヤマ製）を含有する水溶液を調製した。得られた各濃厚TMAH水溶液について、界面活性剤の溶解性を調べた。結果を表1に示した。

【0025】ここで、濃厚TMAH水溶液における界面活性剤の溶解性の試験は次の基準で実施した。
【0026】○；液が均一で、かつ400nmで測定した吸光度が0.02以下のもの
△；界面活性剤が少量遊離して白濁し、400nmで測定した吸光度が0.02以上のもの
×；界面活性剤が多量に遊離し、オイル状に浮遊しているもの
次に、各濃厚TMAH水溶液をTMAH濃度が2.38重量%となる

【0027】1）接触角
ブリーベックのみを行った状態のフォトレジスト（ノボラック樹脂とナフトキノシアジド化合物を組み合わせたボジ型レジスト）上に現像液を滴下し、接触角計（協和界面科学社製 接触角計CA-S150型）により、該現像液の接触角を測定した。この場合、接触角が小さいほど濡れ性が良いことを示す。

【0028】2）消泡時間
現像液を容器に入れ攪拌とし、泡がきれるまでの時間を測定した。さらに、該現像液に前記フォトレジストを100ppm溶解した系でも、消泡時間を測定した。

【0029】

【表1】

表 1

	名 称	TMAH濃度 重量%	配合量 ppm	対TMAH 重量%	溶解性	消泡時間/S レジスト溶解	消泡時間/S 現像液のみ	接触角 °
実施例1	サーフィノール 420	10.0	1200	1.2	○	34	6	60
実施例2	サーフィノール 420	7.5	900	1.2	○	34	6	60
実施例3	サーフィノール 420	10.0	3000	3.0	○	25	5	42
実施例4	アセチレノール EL	10.0	1200	1.2	○	15	3	56
実施例5	アセチレノール EL	7.5	900	1.2	○	15	3	56
実施例6	アセチレノール EL	10.0	3000	3.0	○	13	3	41
比較例1	無添加					120以上	3	73
比較例2	サーフィノール 460	10.0	1200	1.2	×	120以上	10	55
比較例3	アセチレノール EO	10.0	1200	1.2	×	120以上	5	61
比較例4	サーフィノール 82	10.0	1200	1.2	×	120以上	3	60